

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the transparency electric conduction film manufactured by the arc discharge type ion plating system, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The transparency electric conduction film is used as a transparent electrode of the display of an antistatic film, a heat ray reflective film, a field emitter, an optoelectric transducer, or a flat panel. Moreover, the transparency electric conduction film for solar batteries is setting surface roughness (Ra) to hundreds of nm - several micrometers in order to gather the conversion efficiency of a solar battery generally. It is (1) low resistivity as a property required of a transparency electric conduction film, and it is raised that the variation within a field is small, that there is no variation within 80% or more side of (2) permeability, etc. Although these transparency electric conduction film is manufactured according to various manufacturing methods, it becomes important [ the quality of the adhesion of the film to a substrate ] by any case. Moreover, depending on element composition, other films, for example, an amorphous silicon, may be formed on a transparency electric conduction film. The quality of the adhesion of the amorphous silicon to a transparency electric conduction film also becomes important with the adhesion of the transparency electric conduction film to a glass substrate in that case.

[0003] When manufacturing a transparency electric conduction film conventionally (membrane formation), by sputtering, the thin film was made to form and it was manufacturing. This sputtering forms membranes by making the cation which accelerated in the discharge gas (inert gas, such as an argon) within the vacuum collide with a target (negative electrode), beginning to beat the atom, and making a vacuum evaporatio molecule adsorb on a substrate (deposition). The sputtering method is classified into some methods according to the generation method of plasma, or the structure of a target. [0004] For example, the direct-current two-poles sputtering method for installing the substrate in which a thin film is made to form, making a target and an anode plate counter, and impressing the high voltage on a (b) anode plate.

(b) Fundamental composition is the RF-sputtering method which made membrane formation to an insulator easy by using a RF as a power supply although it was the same as that of a (b).

(c) A magnetic field makes it act on a target and a parallel direction, and there is the magnetron sputtering method of having raised mass-production nature etc.

(e) The main cathode which consists the cathode of plasma production equipment of LaB6 (6 HOU-ized lanthanum), and this LaB6 The method (henceforth an arc discharge type plasma production method) (technology given in JP,4-23400,B) of sheet-izing plasma is proposed using the compound-die cathode and the magnetic field which were constituted from an auxiliary cathode which consists of matter with small heat capacity.

[0005] In order to manufacture high density and the transparency electric conduction film of low resistance, using the target which usually carried out densification is known for these sputtering method.

Moreover, the transparency electric conduction film is formed also by the ion plating method for performing membrane formation by vacuum evaporation in plasma atmosphere. By this ion plating method, while making into the plasma state the matter which evaporated from the evaporation source and ionizing some of the atoms, membranes are formed on a substrate by giving electric field and making this ion collide with a substrate. The ion plating method can be divided into the method of further some according to the generation method of plasma, and the structure of an evaporation source. [0006] for example, (\*\*) -- the RF type ion plating method which forms the space (plasma atmosphere) where membrane formation is performed by impressing RF excitation voltage in a vacuum housing, and causing glow discharge, and raises the adhesion to a membranous substrate, and the density of the vacuum evaporation film itself

(b) The hollow cathode type ion plating method for introducing a hollow cathode in a vacuum housing and starting arc discharge.

[0007] (c) The ion plating method which used together the electron beam for fusing the electron-beam-excitation ion source and the evaporation source which prepared the electron beam acceleration field between the plasma field and the membrane formation field (technology given in JP,5-295527,A)

(d) The ion plating method which formed plasma atmosphere by low voltage arc discharge, and carried out melting evaporation of the evaporation source with the electron beam (technology given in JP,61-201769,A).

[0008] (e) The main cathode which consists the cathode of plasma production equipment of LaB6 (6 HOU-ized lanthanum), and this LaB6 The method (henceforth an arc discharge type plasma production method) (technology given in JP,2-50577,B) of generating plasma is proposed by the generation equipment made to generate plasma atmosphere using the compound-die cathode constituted from an auxiliary cathode which consists of matter with small heat capacity.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it could not be satisfied [ with the conventional method ] of all the film properties considered as a request. For example, by the magnetron sputtering method, although it was possible to have performed substrate heating and to have manufactured the transparency electric conduction film of the high permeability in low resistance, the target to be used was expensive, use efficiency was also bad, and there was a trouble that the membrane formation to a large area was difficult. Moreover, when the laminating of other films was carried out on a transparency electric conduction film, there was a trouble that the laminating of the adhesion could not be carried out well bad. Since the argon (Ar) etc. was being used for the transparency electric conduction film furthermore formed by the magnetron sputtering method as a discharge gas, the trouble that permeability decreased that a lot of Ar(s) are easy to be incorporated was in the film.

[0010] performing substrate heating also by the conventional ion plating method on the other hand -- the sputtering method -- the same -- low -- a film [ \*\*\*\* ] can be obtained Moreover, in case the laminating of other films is carried out on a transparency electric conduction film, it has good adhesion. However, permeability lacked in repeatability low and the transparency electric conduction film formed by this method had the trouble that the membrane formation to a large area was difficult.

[0011] that by which this invention was made in view of such a problem -- it is -- low resistivity -- and it has high permeability and aims at offering a transparency electric conduction film and a manufacturing method excellent in adhesion with other films further formed on a transparency electric conduction film [0012]

[Means for Solving the Problem] In the transparency electric conduction film containing the indium oxide and the tin oxide which were formed on the substrate covered by the insulator or the insulator, the permeability of this electric conduction film is always 80% or more in thickness:50-500nm and the wavelength of 350-800nm, and the surface roughness (RMS) of the aforementioned transparency electric conduction film could be 0.6nm - 1.3nm (claim 1).

[0013] Moreover, it sets to the method of manufacturing the transparency electric conduction film containing the indium oxide and the tin oxide which were formed on the substrate covered by the insulator or the insulator. The process which generates plasma by arc discharge in the 1st vacuum space

by which the morphosis was set as the (b) predetermined pressure, The process which irradiates (b) this plasma at the vacuum evaporatio no matter installed in the 2nd vacuum space set as the low pressure rather than the 1st vacuum space of the above, (\*\*) -- this -- it consisted of a process which forms the transparency electric conduction film by the arc discharge type ion plating which forms membranes to a substrate in the 2nd vacuum space (claim 2), and the manufacture method (claim 3) of a transparency electric conduction film that the substrate temperature at the time of forming a transparency electric conduction film was 100-350 degrees C was used

[0014]

[Function] When this invention persons pursued the cause of decreasing the permeability of a transparency electric conduction film, they thought that the surface roughness in a transparency electric conduction film had influenced most. The film manufactured by the conventional sputtering method was precise, and surface roughness was good and was able to obtain high permeability. Moreover, by the ion plating method, surface roughness was conversely bad and the reduction in permeability had occurred by surface dispersion. The transparency electric conduction film of the adhesion with other thin films with which irregularity exists in a front face was better. This surface roughness is greatly influenced by the energy which reaches a substrate. The particle energy of the conventional sputtering is 10-1000eV in 1-100eV and ion plating. It turns out that the arc discharge ion plating using the pressure gradient which this invention persons used is controllable with sufficient reappearance of the particle energy of a-ten number to a-100 number by setting up membrane formation conditions (the discharge current, discharge voltage, bias).

[0015] By introducing into the 2nd vacuum space the plasma generated in the 1st vacuum space, the indium oxide containing the tin oxide laid as quality of an emission evaporates, and it changes to indium ion ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{InO}^+$ ,  $\text{In}_2\text{O}_4^+$ , etc.) or tin ion ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{SnO}_2^+$ , etc.). moreover, this time -- the 2nd vacuum space --  $\text{O}_2$  etc. -- reactant gas is introduced A part of ion of the indium oxide containing the tin oxide which evaporated with the discharge current and voltage collides with a substrate, reacting with reactant gas. At this time, the indium ion which has moderate energy, and tin ion affect the transparency electric conduction film already deposited on a substrate. As for this influence, on a substrate, smoothing happens by movement of an atom and a molecule by the maximum front face or the number atomic layer. Thus, in the ion plating using the pressure gradient, since the 2nd vacuum space was set as 10 to 4 or less Torrs, it became possible to form a transparency electric conduction film with low current and a voltage value. That is, in order to form membranes by low energy rather than the usual ion plating, it is considered that surface roughness also became below 1.3nm (RMS).

[0016] Moreover, it is thought in response to the influence of the energy which reaches a substrate in this way, or a membrane formation degree of vacuum that the thin film growth process of this electric conduction film also changes. By this arc discharge ion plating method, when membrane formation temperature was 100 degrees C or less, surface roughness (RMS) tended to be set to less than 0.5nm, and the membranous degree of hardness (Hv) fell, and adhesion with other films is bad and it found the bird clapper. In the case of 350 degrees C or more, surface roughness (RMS) increases and it is set to 1.3nm or more. For this reason, the reduction in permeability occurred.

[0017]

[Example] In case drawing 1 carries out this invention, it is an example of the outline cross section of the thin film deposition system (arc discharge type ion plating system) used for thin film fabrication. This thin film deposition system in the vacuum housing 6 controllable to the pressure of the request for forming a vacuum evaporatio no film The evaporation-source covering 20 and the emission crucible 19 with notching are laid in the emission crucible 19 and part which have the configuration of two or more crevices so that two or more vacuum evaporatio no objects can be put in separately. Just under the crucible maintenance means 7 and the emission crucible 19 which can rotate, and and the thickness of the vacuum evaporatio no thin film formed on the permanent magnet 8 for plasma convergence installed just under notching of the evaporation-source covering 20, the substrate electrode holder 18 which supports the substrate 12 to which the vacuum evaporatio no object which evaporated adheres, and which can be rotated, and the substrate 12 It has the shutter 15 which prevents the thickness monitor 17 to

measure and the vacuum evaporation object which evaporated from the vacuum evaporation object of the emission crucible 19 reaching a substrate 12.

[0018] Moreover, in order to heat the vacuum evaporation object in the emission crucible 19 to a vacuum housing 6, By and the plasma production means (electron gun) 50 and the plasma production means 50 of generating the plasma which forms plasma atmosphere in a vacuum housing 6 The width of face of the generated plasma atmosphere In the main stroke power supply 5 for giving potential between the air-core coil 14 to control, and the plasma production means 50 and the emission crucible 19, and generating plasma, the bias power supply 11 which gives potential between a substrate 12 and the emission crucible 19, the exhaust port 9 which exhausts the gas in a vacuum housing 6, and a vacuum housing 6, reactant gas The reactant gas feed hopper 10 to supply is formed.

[0019] The exhaust air place of an exhaust port 9 is equipped with the exhaust air means of equipped with trap oil diffusion pump, oil-sealed-rotary-pump, auxiliary-pump, rough length bulb (not shown), and main-valve 16 grade. The vacuum housing 6 in this example is made of the product made from stainless steel (SUS304). The emission crucible 19 is made of conductive material. This emission crucible 19 has high potential to the plasma production means 50 by the main stroke power supply 5, and serves as the anode plate of the plasma production means 50. The plasma generated with the plasma production means 50 reaches the evaporation crucible 19, and fuses a vacuum evaporation object by the energy of the plasma. This emission crucible 19 comes to mix [ have two crevices 19a and 19b, and ] two kinds of matter and be separate. Moreover, bias voltage is impressed by bias power supply 11, and, as for the emission crucible 19 and the substrate 12, the emission crucible 19 has an electropositive potential to the substrate 12.

[0020] The crucible maintenance means 7 is mechanically united with the emission crucible 19. The crucible maintenance means 7 is rotated by rotation driving means (not shown), such as a motor. When the crucible maintenance means 7 rotates, the emission crucible 19 also rotates together. This crucible maintenance means 7 is made of insulators, such as Teflon. the internal structure of this crucible maintenance means 7 is boiled with lead wire etc., and it is made to flow through it electrically, as the emission crucible 19, the main stroke power supply 5, and bias power supply 11 flow However, even if it has flowed electrically, the structure where it is not affected is taken to the plasma generated from the plasma production means 50. Moreover, the crucible maintenance means 7 has the water-cooled mechanism, and has cooled the crucible maintenance means 7 by this (not shown).

[0021] The pressure-gradient type plasma production equipment using composite cathode which is indicated by "the 10th vacuum [ No. 25 ] volume" was used for the plasma production means 50. This plasma production means 50 mainly consists of the 2nd bipolar-electrode 4 grade which built in a gas inlet 1, the cathode section 2 arranged at the end, the 1st bipolar electrode 3 which built in the annular permanent magnet, and the 2nd air-core coil. While dividing the space a cathode side and in a vacuum housing 6 into an anode plate side for the space of the plasma production means 50 spatially by arranging bipolar electrodes 3 and 4 between the emission crucibles 7 which have the property of an anode plate to this cathode section 2 and the cathode section 2, it is made to generate plasma, where the pressure by the side of cathode is maintained to a pressure higher than an anode plate side. The mechanism of generating of the plasma by this plasma production means 50 is as follows. Gas (Ar gas is used in this example.) is introduced into the plasma production means 50, and, thereby, the pressure of the plasma production room 51 is set to about 1 Torr from a gas inlet 1. On the other hand, it is set near the jar maintenance means 7 against this plasma production means 50 which is an anode plate and which are taken emission crucible 19 as the pressure of about 10-1 to 10 to 4 Torrs to wish by the exhaust air means in an exhaust port 9. Thus, the pressure by the side of cathode is made into a pressure higher than the pressure by the side of an anode plate. In this state, direct current voltage is impressed by the main stroke power supply 5. Electric discharge takes place between the plasma production means 50 and the evaporation crucible 19. The plasma which contains an electron by this electric discharge is generated at the plasma production room 51, and the plasma is drawn out in a vacuum housing 6 by the emission crucible 19 which is an anode plate to a bipolar electrode 3, a bipolar electrode 4, and the plasma production means 50. And with the permanent magnet 8 for plasma convergence, it converges plasma,

the emission crucible 19 is reached, and the plasma atmosphere 13 is formed like the dotted line of drawing 1 in a vacuum housing 6.

[0022] Thus, maintaining at a high vacuum (low voltage force) the inside of the vacuum housing 6 to which membrane formation is performed, since the part which generates plasma is made to a low vacuum (high-pressure force), it can perform electric discharge stable for plasma production. Moreover, by the pressure differential of a vacuum housing 6 and the plasma production room 51, since there is no adverse current of ion to the cathode section 2, the injury on the cathode by the collision of ion can be prevented. Moreover, it has which advantage in which the high current electric discharge with the long life of cathode to which thermionic emission from cathode cannot fall easily is otherwise possible as a feature of this plasma production means 50. Furthermore, even if it introduces reactant gas in a vacuum housing 6, there is the feature that no possibility that this gas may enter the plasma production room 51 is.

[0023] The thickness monitor 17 consists of a quartz resonator, and can always supervise a membrane formation rate and thickness. The exhaust port 9 which has an exhaust air means for setting the inside of a container 6 as a desired pressure, and the reactant gas feed hopper 10 are formed in the vacuum housing 6. The reactant gas supply means (not shown) for introducing reactant gas in a container 6 is connected to this reactant gas feed hopper 10.

[0024] Next, process in which a transparency electric conduction film is manufactured using this thin film deposition system (arc discharge type ion plating system) (membrane formation) is explained. Moreover, the thin film block diagram of this example was shown in drawing 2. It is the composition which carried out the laminating of the transparency electric conduction film 100 on the glass substrate, and carried out the laminating of other thin films (this example a-Si film) 101 on it further. First, the circular quartz glass (surface roughness; RMS about 1.3nm) of the request which carried out optical polish as a substrate 12 is prepared, and this substrate 12 is attached in the substrate electrode holder 18. And the indium oxide (ITO) which contained the tin oxide in one crevice 19a of the emission crucible 19 5% of the weight is laid. Then, by the exhaust air means which is in an exhaust port 9 while adjusting the opening of a main valve 16, it sets up so that the pressure in a vacuum housing 6 may be set to  $1 \times 10^{-6}$  Torr. And the motor which is the rotation driving means of the crucible maintenance means 7 is driven, and specified quantity rotation is carried out so that crevice 19a of the evaporation crucible 19 with which ITO was laid may be located in the lower part of notching of the evaporation-source covering 20.

[0025] Then, in the plasma production means 50, Ar gas which is a discharge gas from a gas inlet 1 is introduced. Consequently, the pressure (gas pressure) of the plasma production room 51 is maintained by about about 1 Torr. Moreover, by the exhaust air means in an exhaust port 9, it sets up so that the pressure of the near field of the evaporation crucible 19 in a vacuum housing 6 may serve as abbreviation  $2 \times 10^{-3}$  Torr. After that, the direct current voltage of about 600 V is impressed between the jar maintenance meanses 7 taken plasma production room 51 by the main stroke power supply 5. At this time, arc discharge arises near [ plasma production room 51 ] the plasma production means 50, and a discharge gas is plasma-ized by this arc discharge.

[0026] The generated plasma is pulled out by the 1st bipolar electrode 3 and the 2nd bipolar electrode 4 in a vacuum housing 6 from the plasma production room 51. With these bipolar electrodes 3 and 4 or an air-core coil 14, it converges in the shape of a pillar, and this plasma is drawn in a vacuum housing 6 as a plasma atmosphere 13. By the magnetic field of the magnet 8 for plasma convergence installed in about seven crucible maintenance means, the plasma atmosphere 13 drawn in the vacuum housing 6 can change a course, passes through notching of the evaporation-source covering 20, and reaches one crevice 19a of the emission crucible 19. And melting and evaporation of the vacuum evaporationno object (ITO) laid in this crevice 19a are done.

[0027] In this example, it concentrates on the vacuum evaporationno object which is just under notching of the evaporation-source covering 20, and notching of the evaporation-source covering 20 and the plasma of the emission crucible 19 generated by the plasma production means 50 since the magnet 8 for plasma focus was located mostly just under are irradiated. Therefore, even if two or more kinds of matter is laid in the metaphor emission crucible 19, only the vacuum evaporationno object which is just

under notching of the evaporation-source covering 20 can be evaporated alternatively. When the vacuum evaporation object of the emission crucible 19 evaporates, the degree of opening of the exhaust air means of an exhaust port 9 or a main valve 16 is controlled so that the pressure in a vacuum housing 6 serves as  $8 \times 10^{-4}$  Torr. On the other hand, oxygen gas (O<sub>2</sub>) is introduced in a container 6 by the desired flow rate (this example 30 cc/min) from the reactant gas feed hopper 10 by the reactant gas supply means.

[0028] In addition, at this time, also as for after introduction of reactant gas, the pressure in a container 6 adjusts the degree of opening and exhaust air means of a main valve 16 so that it may be maintained by  $8 \times 10^{-4}$  Torr. The matter (ITO) and reactant gas (oxygen gas) which evaporated are ionized by passing along the inside of the plasma atmosphere 13. Then, the vacuum evaporation object and reactant gas which opened the shutter 15 and were ionized and which evaporated reach on the substrate 12 maintained at the electronegative potential. Consequently, the thin film-like transparency electric conduction film 100 is formed in this substrate 12 front face.

[0029] In addition, during formation of a thin film, since the thickness and the membrane formation rate (vapor rate) of a thin film can be measured with the thickness monitor 17, if it becomes predetermined thickness, a shutter 15 will be closed and membrane formation will be stopped. The transparency electric conduction film laid in the emission crucible 19 as mentioned above is producible.

[0030] Next, the example about the transparency electric conduction film 100 produced by the aforementioned manufacture method using the thin film deposition system (arc discharge type ion plating system) of this example is shown. The thickness of this transparency electric conduction film was set as 200nm. The membrane formation conditions of this transparency electric conduction film are shown below.

Ultimate-pressure force in a vacuum housing (degree of vacuum) :  $1 \times 10^{-6}$  Torr Pressure in the 2nd [ at the time of membrane formation ] vacuum housing :  $8 \times 10^{-4}$  Torr (Degree of vacuum) A reactant gas (O<sub>2</sub>) flow rate : 30 cc/min Source of vacuum evaporation : ITO (acid -ized indium which contained the tin oxide 5% of the weight)

Membrane formation speed : 0.4 - 0.5 nm/sec Substrate temperature : 200 degrees C [0031]

[The example 1 of comparison] Substrate temperature at the time of membrane formation of an example 1 was made into 25 degrees C, and the transparency electric conduction film was manufactured (membrane formation).

[0032]

[The example 2 of comparison] Substrate temperature at the time of membrane formation of an example 1 was made into 400 degrees C, and the transparency electric conduction film was manufactured (membrane formation).

[0033]

[The example 3 of comparison] Transparency electric conduction film manufacture (membrane formation) was carried out by magnetron sputtering. The property of transparency electric conduction \*\*\*\* manufactured in the above-mentioned example and the example of comparison (membrane formation) was evaluated, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
透過率	良好	良好	劣り弱	良好
抵抗 ( $\Omega / \text{cm}^2$ )	$1.5 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$
表面粗さ (RMS)	0.9	0.4	1.6	0.4
基板温度 (°C)	200	25	400	25
a-Siとの密着性	良好	剥離発生	良好	剥離発生



[0035] Resistance is the result of measuring by the four probe method. Permeability was measured in the range with a wavelength of 350-800nm using the Hitachi spectrophotometer U-3400, and permeability showed the KUMORI observation result of a transparency electric conduction film with a wavelength of 550nm in Table 1. The appraisal method has arranged the light source of high brightness behind the substrate by which the transparency electric conduction film was formed, visually, observed KUMORI of a transparency electric conduction film, and performed it. KUMORI of a transparency electric conduction film can be distinguished by changing arbitrarily the distance of the substrate and the light source with which the transparency electric conduction film was formed in that case. This KUMORI was evaluated in four stages of weakness and fitness (with no KUMORI) into strength according to the stage. When this KUMORI occurs, a delicate reduction of permeability is checked.

[0036] Drawing 3 is permeability change when changing the thickness of the transparency electric conduction film produced by this invention. The result of 50nm of thickness, 200nm of thickness, the value at the time of 500nm, and the example 2 of comparison is also shown in this drawing. Thus, as for the permeability to thickness, 80% or more is obtained in the range of 350-800nm wavelength. Drawing 4 is permeability change when making substrate temperature at the time of membrane formation into 50 degrees C, 200 degrees C, and 400 degrees C. In the permeability result whose substrate temperature is 50 degrees C and 400 degrees C, 80% is not obtained near the wavelength of 500nm.

[0037] Surface roughness measurement (RMS) was performed using the optical interference type non-contact surface type-like measuring instrument (WYKO; 40 times as many object as this). Drawing 5 and drawing 6 are as a result of the adhesion (tape test) of the surface roughness (RMS) and the surface roughness and the transparency electric conduction film 100, and amorphous silicon 101 at the time of changing the substrate temperature at the time of membrane formation to room temperature -400 degree C.

[0038] Membrane formation of an amorphous silicon was performed the following condition by the plasma CVD method. The glass substrate with which the transparency electric conduction film was formed is placed into a vacuum chamber, and the inside of a chamber is decompressed to 10<sup>-6</sup>Torr with an exhaust air pump. Next, specified quantity mixture of material gas SiH<sub>4</sub> and the carrier gas H<sub>2</sub> is carried out, and it introduces in a chamber, and maintains to predetermined pressure 10<sup>-1</sup>Torr. Glow discharge is caused with the frequency of 13.56MHz, and Power 50-300W using an electrostatic-coupling type RF generator. Consequently, SiH<sub>4</sub> gas in a chamber decomposes and an amorphous silicon accumulates on a transparency electric conduction film.

[0039] The film 101 which carries out a laminating to the transparency electric conduction film upper part is not limited to an amorphous silicon. The ratios S1/S0 of the film surface product before a tape test (S0) and the film surface product (S1) which has not exfoliated estimated adhesion. When the surface roughness of the formed transparency electric conduction film front face was 0.5nm or more according to this result, it became clear that a film with good adhesion is obtained. Therefore, in order to obtain a good transparency electric conduction film so that drawing 5 may show, it turns out that it is required for the substrate temperature at the time of membrane formation to be 100-400 degrees C.

[0040] If the range of the surface roughness of the transparency electric conduction film manufactured by this invention is 0.5-1.3nm, what also has the adhesion of the a-Si (amorphous silicon) and the transparency electric conduction film which carried out the laminating to the upper part of a transparency electric conduction film good permeability and good will be obtained. however -- the examples 1-3 of comparison -- each -- the transparency electric conduction film with both the sufficient adhesion of permeability and a-Si -- \*\*\*\*\* -- things were not made Thus, the transparency electric conduction film with low resistance, high permeability, and the property that was excellent to adhesion with other thin films uses the arc discharge type ion plating using the pressure gradient, and it turns out that it is obtained by forming substrate temperature at 100-350 degrees C.

[0041]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, by using the arc discharge type ion plating using the pressure gradient, and forming substrate temperature at 100-350 degrees C, high permeability, low resistance, and the transparency electric conduction film excellent in adhesion



with other thin films are formed, and the thing of them can be carried out.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3628

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	D
14/32			14/32	Z
H 0 1 B 13/00	5 0 3		H 0 1 B 13/00	5 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-150009

(22)出願日 平成7年(1995)6月16日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 大山口 まき子

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72)発明者 笹川 孝市

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

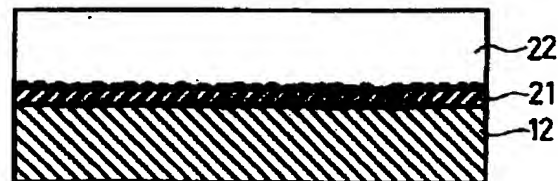
式会社ニコン内

(54)【発明の名称】 透明性導電膜およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 低い抵抗率でかつ高透過率を有し、さらに透明性導電膜上に形成される他の膜との密着性に優れた透明性導電膜及び製造法を提供する。

【構成】 絶縁物または絶縁物に被覆された基板上に成膜された酸化インジウム及び酸化錫を含む透明性導電膜100の透過率が膜厚：50～500nm、波長350～800nmにおいて常に80%以上であり、かつ前記導電膜の表面粗さ(RMS)が0.5～1.3nmである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁物または絶縁物に被覆された基板上に成膜された酸化インジウム及び酸化錫を含む透明性導電膜において、

該導電膜の透過率が膜厚：50～500nm、波長350～800nmにおいて常に80%以上であり、かつ前記導電膜の表面粗さ（RMS）が0.5～1.3nmであることを特徴とする透明性導電膜。

【請求項2】 絶縁物または絶縁物に被覆された基板上に成膜された酸化インジウム及び酸化錫を含む透明性導電膜を製造する方法において、

その形成過程が（イ）所定の圧力に設定された第1の真空空間中にアーク放電によりプラズマを生成する工程、

（ロ）該プラズマを前記第1の真空空間よりも低い圧力に設定された第2の真空空間に設置された蒸着物質に照射する工程、（ハ）該第2の真空空間中で基板に成膜を行うアーク放電型イオンプレーティングによる透明性導電膜を形成する工程、からなることを特徴する透明性導電膜の製造方法。

【請求項3】 透明性導電膜を成膜する際の基板温度が100～350℃であることを特徴する請求項2記載の透明性導電膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アーク放電型イオンプレーティング装置で製造する透明性導電膜およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】透明性導電膜は帯電防止膜、熱線反射膜、面発光体、光電変換素子やフラットパネルのディスプレイの透明電極として利用されている。また、太陽電池用透明性導電膜は、一般的に太陽電池の変換効率をあげるため表面粗さ（Ra）を数百nm～数μmとしている。透明性導電膜に要求される特性として（1）低い比抵抗値であり、面内バラツキが小さいこと、（2）透過率80%以上面内バラツキがないことなどがあげられる。これら透明性導電膜は様々な製造法により製造されているが、いずれの場合でも基板に対する膜の密着性の良否が重要となる。また素子構成によっては、透明性導電膜上に他の膜、例えば、アモルファスシリコンを形成する場合がある。その際、ガラス基板に対する透明性導電膜の密着性と共に透明性導電膜に対するアモルファスシリコンの密着性の良否も重要となる。

【0003】従来、透明性導電膜を製造（成膜）する際は、スパッタリングによって薄膜を形成させ、製造していた。このスパッタリングとは、真空内で放電ガス（アルゴンなどの不活性ガス）中の加速された正イオンをターゲット（負電極）に衝突させ、その原子をたたき出し蒸着分子を基板上に吸着（堆積）させることで成膜を行うものである。スパッタリング法は、プラズマの生成方

法やターゲットの仕組みによりいくつかの方法に分類される。

【0004】例えば、（イ）陽極上に薄膜を形成させる基板を設置し、ターゲットと陽極を対向させ高電圧を印加する直流二極スパッタリング法。

（ロ）基本的な構成は（イ）と同一だが、電源として高周波を使用することにより絶縁物への成膜を容易にした高周波スパッタリング法。

（ハ）ターゲットと平行方向に磁場が作用させ、量産性を向上させたマグネトロンスパッタリング方法などがある。

（ホ）プラズマ生成装置の陰極を、LaB6（六ホウ化ランタン）からなる主陰極とこのLaB6より熱容量の小さい物質からなる補助陰極とで構成した複合型陰極と磁界を用いて、プラズマをシート化する方法（以下、アーク放電型プラズマ生成法という）（特公平4-23400号記載の技術）が提案されている。

【0005】これらスパッタリング方法では、高密度、低抵抗の透明性導電膜を製造するためには通常高密度化したターゲットを用いることが知られている。また、プラズマ雰囲気中で蒸着による成膜を行うイオンプレーティング法でも透明性導電膜が成膜されている。このイオンプレーティング法では、蒸発源から蒸発した物質をプラズマ状態にしてその一部の原子をイオン化するとともに、電界を与えてこのイオンを基板に衝突させることで基板上に成膜を行うものである。イオンプレーティング法は、プラズマの生成方法と蒸発源の仕組みにより、更にいくつかの方法に分けることができる。

【0006】例えば、（イ）真空容器内に高周波励起電圧を印加してグロー放電を起すことにより成膜が行われる空間（プラズマ雰囲気）を形成し、膜の基板に対する密着性や、蒸着膜そのものの密度を向上させる高周波型イオンプレーティング法。

（ロ）真空容器内にホローカソードを導入してアーク放電を起こすホローカソード型イオンプレーティング法。

【0007】（ハ）プラズマ領域と成膜領域の間に電子ビーム加速領域を設けた電子ビーム励起イオン源と蒸発源を溶融するための電子ビームとを併用したイオンプレーティング法（特開平5-295527号記載の技術）

（ニ）低圧アーク放電でプラズマ雰囲気を形成し、電子ビームで蒸発源を溶融蒸発したイオンプレーティング方法（特開昭61-201769号記載の技術）。

【0008】（ホ）プラズマ生成装置の陰極を、LaB6（六ホウ化ランタン）からなる主陰極とこのLaB6より熱容量の小さい物質からなる補助陰極とで構成した複合型陰極を用いて、プラズマ雰囲気を発生させる生成装置により、プラズマを生成する方法（以下、アーク放電型プラズマ生成法という）（特公平2-50577号記載の技術）が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の方法では、所望とする膜特性をすべて満足することはできなかった。例えば、マグネトロンスパッタリング法では基板加熱を行い、低抵抗で高透過率の透明性導電膜を製造することは可能だが、使用するターゲットが高価であり使用効率も悪く、大面積への成膜が難しいという問題点があった。また、透明性導電膜の上に他の膜を積層する場合、密着性が悪くうまく積層できないという問題点があった。さらにマグネトロンスパッタリング法で成膜された透明性導電膜は、アルゴン(Ar)などを放電ガスとして使用しているため、膜中に多量のArが取り込まれ易く透過率が減少するという問題点があった。

【0010】一方、従来のイオンプレーティング法でも基板加熱を行うことでスパッタリング法と同様に低抵抗な膜を得ることはできる。また透明性導電膜上に他の膜を積層する際にも良好な密着性を有する。しかしながら、この方法で成膜された透明性導電膜は透過率が低く再現性に欠け、大面積への成膜が難しいという問題点があった。

【0011】本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、低い抵抗率でかつ高透過率を有し、さらに透明性導電膜上に形成される他の膜との密着性に優れた透明性導電膜及び製造法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】絶縁物または絶縁物に被覆された基板上に成膜された酸化インジウム及び酸化錫を含む透明性導電膜において、該導電膜の透過率が膜厚：50～500nm、波長350～800nmにおいて常に80%以上であり、かつ前記透明性導電膜の表面粗さ(RMS)が、0.6nm～1.3nmとした(請求項1)。

【0013】また、絶縁物または絶縁物に被覆された基板上に成膜された酸化インジウム及び酸化錫を含む透明性導電膜を製造する方法において、その形成過程が

(イ) 所定の圧力に設定された第1の真空中間中にアーク放電によりプラズマを生成する工程、(ロ) 該プラズマを前記第1の真空中間よりも低い圧力に設定された第2の真空中間に設置された蒸着物質に照射する工程、

(ハ) 該第2の真空中間で基板に成膜を行うアーク放電型イオンプレーティングによる透明性導電膜を形成する工程からなり(請求項2)、透明性導電膜を成膜する際の基板温度が100～350℃である透明性導電膜の製造方法(請求項3)を用いた。

【0014】

【作用】本発明者らは、透明性導電膜の透過率を減少させる原因を追求したところ、透明性導電膜内の表面粗さが最も影響していると考えた。従来のスパッタリング法で製造される膜は緻密で表面粗さが良く、高透過率を得ることが出来た。また、イオンプレーティング法では逆に表面粗さが悪く、表面散乱により透過率の減少が発生

していた。他の薄膜との密着性は表面に凹凸が存在する透明性導電膜の方が良好であった。この表面粗さは基板に到達するエネルギーにより大きく左右される。従来のスパッタリングの粒子エネルギーは1～100eV、イオンプレーティングでは10～1000eVである。本発明者らが使用した圧力勾配を利用したアーク放電イオンプレーティングは、成膜条件(放電電流、放電電圧、バイアス)を設定することにより数十から数百の粒子エネルギーを再現良くコントロールできることがわかった。

【0015】第1の真空中間内において生成されたプラズマが第2の真空中間に導入されることにより、蒸発物質として載置された酸化錫を含んだ酸化インジウムが蒸発し、インジウムイオン( $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{InO}^+$ 、 $\text{In}_2\text{O}_4^+$ など)や錫イオン( $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{SnO}_2^+$ など)に変化する。また、このときに、第2の真空中間に $\text{O}_2$ 等の反応ガスを導入する。放電電流、電圧により蒸発した酸化錫を含んだ酸化インジウムの一部のイオンは反応ガスと反応しながら、基板に衝突する。この時、適度のエネルギーを有しているインジウムイオンや錫イオンは基板上で既に堆積している透明性導電膜に影響を与える。この影響は最表面もしくは数原子層までにおよび、基板上では原子、分子の移動により平滑化が起こる。このように圧力勾配を利用したイオンプレーティングでは第2の真空中間を $10^{-4}\text{Torr}$ 以下に設定できるため、低い電流、電圧値で透明性導電膜を成膜することが可能となった。すなわち通常のイオンプレーティングよりも低エネルギーで成膜するために表面粗さも1.3nm(RMS)以下になったと考える。

【0016】また、このように基板に到達するエネルギーや成膜真空度の影響を受け、該導電膜の薄膜成長過程も変化すると考えられる。このアーク放電イオンプレーティング法では、成膜温度が100℃以下の場合、表面粗さ(RMS)が、0.5nm未満となり易く、また膜の硬度(Hv)も低下し、他の膜との密着性が悪くなることがわかった。350℃以上の場合表面粗さ(RMS)が増加し1.3nm以上となる。このため透過率の減少が発生した。

【0017】

【実施例】図1は、本発明を実施する際、薄膜製造に使用した薄膜形成装置(アーク放電型イオンプレーティング装置)の概略断面図の一例である。この薄膜形成装置は、蒸着膜を形成するための所望の圧力に制御可能な真空容器6内に、複数の蒸着物を別々に入れられるよう複数の凹部の形状を有する蒸発物るつぼ19、一部分に切り欠きを有した蒸発源カバー20、蒸発物るつぼ19を載置し、かつ回転可能なつぼ保持手段7、蒸発物るつぼ19の真下でかつ蒸発源カバー20の切り欠きの真下に設置されたプラズマ収束用永久磁石8、蒸発した蒸着物が付着する基板12を支持する回転可能な基板ホルダ

5

18、基板12上に形成された蒸着薄膜の膜厚を測定する膜厚モニタ17、蒸発物るつぼ19の蒸着物から蒸発した蒸着物が基板12に到達するのを防ぐシャット15を有している。

【0018】また、真空容器6には、蒸発物るつぼ19内の蒸着物を加熱するため、および真空容器6内にプラズマ雰囲気を作成するプラズマを生成するプラズマ生成手段(電子銃)50、プラズマ生成手段50により生成されたプラズマ雰囲気の幅を制御する空芯コイル14、プラズマ生成手段50と蒸発物るつぼ19間で電位を持たしプラズマを発生させるための主放電電源5、基板12と蒸発物るつぼ19間で電位を持たすバイアス電源11、真空容器6内の気体を排気する排気口9、真空容器6内に反応ガスを供給する反応ガス供給口10を設けている。

【0019】排気口9の排気先には、トラップを備えた油拡散ポンプと油回転ポンプ、補助ポンプ、粗引きバルブ(図示せず)およびメインバルブ16等の排気手段を備えている。本実施例での真空容器6は、ステンレス製(SUS304)でできている。蒸発物るつぼ19は、導電物質でできている。この蒸発物るつぼ19は、主放電電源5によりプラズマ生成手段50に対して高い電位を有しており、プラズマ生成手段50の陽極を兼ねている。プラズマ生成手段50で生成したプラズマが蒸発物るつぼ19に到達して、そのプラズマのエネルギーによって蒸着物を溶融する。この蒸発物るつぼ19は、2つの凹部19a、19bを有し、2種類の物質を混入せず別々の入れられるようになっている。また、蒸発物るつぼ19と基板12とは、バイアス電源11によりバイアス電圧が印加されており、蒸発物るつぼ19は、基板12に対して正の電位を持っている。

【0020】るつぼ保持手段7は、蒸発物るつぼ19と機械的に一体になっている。るつぼ保持手段7は、モータ等の回転駆動手段(図示せず)により回転する。るつぼ保持手段7が回転することにより蒸発物るつぼ19も一緒に回転する。このるつぼ保持手段7はテフロン等の絶縁物でできている。このるつぼ保持手段7の内部構造は、蒸発物るつぼ19と主放電電源5およびバイアス電源11とが導通するよう導線等によって電気的に導通させている。しかし、電気的に導通していても、プラズマ生成手段50から発生するプラズマに対し、影響を与えない構造をとっている。また、るつぼ保持手段7は水冷機構を有しており、これによってるつぼ保持手段7を冷却している(図示せず)。

【0021】プラズマ生成手段50は、「真空第25号第10巻」に記載されているような、複合陰極を用いた圧力勾配型プラズマ生成装置を使用した。このプラズマ生成手段50は主に、ガス導入口1と、一端に配置された陰極部2、環状の永久磁石を内蔵した第1の中間電極3、第2の空芯コイルを内蔵した第2の中間電極4等で

6

構成されている。この陰極部2と陰極部2に対し陽極の特性を持つ蒸発物るつぼ7との間に中間電極3、4を配置することで、空間的にプラズマ生成手段50の空間を陰極側、真空容器6内の空間を陽極側とに分けると共に、陰極側の圧力を陽極側よりも高い圧力に維持した状態でプラズマを生成するようにしている。このプラズマ生成手段50によるプラズマの発生の機構は次の通りである。ガス導入口1よりガス(本実施例では、Arガスを使用している。)をプラズマ生成手段50に導入し、それによりプラズマ生成室51の圧力は1 Torr程度となる。一方、このプラズマ生成手段50に対する陽極である蒸発物るつぼ19とるつぼ保持手段7の近傍は、排気口9にある排気手段により10<sup>-1</sup>~10<sup>-4</sup> Torr程度の希望する圧力に設定する。このように陰極側の圧力を陽極側の圧力より高い圧力にする。この状態で、主放電電源5によって直流電圧を印加する。プラズマ生成手段50と蒸発物るつぼ19との間に放電が起こる。この放電によって電子を含むプラズマがプラズマ生成室51で生成され、中間電極3、中間電極4およびプラズマ生成手段50に対して陽極である蒸発物るつぼ19により真空容器6内にそのプラズマが引き出される。そして、プラズマ収束用永久磁石8によって、プラズマが収束され蒸発物るつぼ19に到達し、真空容器6内に図1の点線のようにプラズマ雰囲気13が形成される。

【0022】この様に、成膜が行われる真空容器6内を高真空(低圧力)に保ちながら、プラズマを生成する箇所は低真空(高圧力)にできるため、プラズマ生成のために安定な放電を行うことができる。また、真空容器6とプラズマ生成室51との圧力差により、陰極部2に対するイオンの逆流が無いため、イオンの衝突による陰極の損傷を防止できる。また、このプラズマ生成手段50の特徴としては他に、陰極からの熱電子放出が低下し難い、陰極の寿命が長い、大電流放電が可能などの利点を有する。さらに、真空容器6内に反応ガスを導入してもこのガスがプラズマ生成室51に入り込む恐れがないという特徴がある。

【0023】膜厚モニタ17は、水晶振動子からなっており、常時、成膜レートや膜厚を監視できる。真空容器6には、容器6内を所望の圧力に設定するための排気手段を有する排気口9と、反応ガス供給口10とが設けられている。この反応ガス供給口10には、反応ガスを容器6内に導入するための反応ガス供給手段(図示せず)が接続されている。

【0024】次に、この薄膜形成装置(アーク放電型イオンプレーティング装置)を用いて透明性導電膜を製造(成膜)する過程について説明する。また図2には、本実施例の薄膜構成図を示した。ガラス基板上に透明性導電膜100を積層し、さらにその上に他の薄膜(本実施例ではa-Si膜)101を積層した構成である。まず、基板12として光学研磨した所望の円形の石英ガラ

7

ス(表面粗さ; RMS約1.3nm)を用意し、この基板12を基板ホルダ18に取り付ける。そして、蒸発物るつば19の一つの凹部19aに酸化錫を5重量%含んだ酸化インジウム(ITO)を載置する。その後、メインバルブ16の開度を調整しながら排気口9にある排気手段によって、真空容器6内の圧力が $1 \times 10^{-6}$ Torrになるように設定する。そして、るつば保持手段7の回転駆動手段であるモータを駆動して、ITOが載置された蒸発るつば19の凹部19aが蒸発源カバー20の切り欠きの下部に位置するように所定量回転させる。

【0025】その後、プラズマ生成手段50においては、ガス導入口1からの放電ガスであるArガスを導入する。その結果、プラズマ生成室51の圧力(ガス圧)は約1Torr程度に維持される。また、排気口9にある排気手段により、真空容器6内の蒸発るつば19の近傍領域の圧力が約 $2 \times 10^{-3}$ Torrとなるように設定する。その後、主放電電源5によりプラズマ生成室51とるつば保持手段7との間に約600Vの直流電圧を印加する。この時、プラズマ生成手段50のプラズマ生成室51付近でアーク放電が生じ、このアーク放電により放電ガスがプラズマ化される。

【0026】生成されたプラズマは、第1の中間電極3および第2の中間電極4によりプラズマ生成室51から真空容器6内に引き出される。このプラズマは、これら中間電極3、4や空芯コイル14によって円柱状に収束され、プラズマ雰囲気13として真空容器6内に導かれる。真空容器6内に導かれたプラズマ雰囲気13は、るつば保持手段7近傍に設置されたプラズマ収束用磁石8の磁場によって進路を変えられ、蒸発源カバー20の切り欠きを通り抜けて、蒸発物るつば19の一つの凹部19aに達する。そして、この凹部19aに載置された蒸着物(ITO)を溶融・蒸発させる。

【0027】本実施例では、蒸発源カバー20の切り欠\*

真空容器内の到達圧力(真空度) :  $1 \times 10^{-6}$ Torr

成膜時の第2の真空容器内の圧力 :  $8 \times 10^{-4}$ Torr

(真空度)

反応ガス(O<sub>2</sub>)流量 : 30cc/min

蒸着源 : ITO(酸化錫を5重量%含んだ酸化インジウム)

成膜速度 : 0.4~0.5nm/sec

基板温度 : 200℃

【0031】

【比較例1】実施例1の成膜時の基板温度を25℃とし透明性導電膜を製造(成膜)した。

【0032】

【比較例2】実施例1の成膜時の基板温度を400℃とし透明性導電膜を製造(成膜)した。

【0033】

※

8

\*きと蒸発物るつば19のほぼ真下にプラズマ集束用磁石8が位置しているので、プラズマ生成手段50により生成されたプラズマは、蒸発源カバー20の切り欠きの真下にある蒸着物に集中して照射される。よって、例え蒸発物るつば19に2種類以上の物質が載置されていても蒸発源カバー20の切り欠きの真下にある蒸着物のみを選択的に蒸発することが出来る。蒸発物るつば19の蒸着物が蒸発した時は、真空容器6内の圧力が $8 \times 10^{-4}$ Torrとなるように排気口9の排気手段やメインバルブ16の開口度を制御しておく。一方、反応ガス供給手段によって、反応ガス供給口10から酸素ガス(O<sub>2</sub>)を所望の流量(本実施例では、30cc/min)で容器6内に導入する。

【0028】なお、この時、反応ガスの導入後も容器6内の圧力が $8 \times 10^{-4}$ Torrに維持されるようにメインバルブ16の開口度や排気手段を調整しておく。蒸発した物質(ITO)および反応ガス(酸素ガス)はプラズマ雰囲気13中を通ることによりイオン化される。その後、シャッター15を開きイオン化された蒸発した蒸着物および反応ガスは、負の電位に保たれた基板12上に到達する。その結果、この基板12表面には薄膜状の透明性導電膜100が形成される。

【0029】なお、薄膜の形成中は、膜厚モニタ17によって薄膜の膜厚と成膜レート(蒸発速度)を測定できるので、所定の膜厚となったら、シャッター15を閉じて成膜を止める。以上のようにして、蒸発物るつば19に載置した透明性導電膜を作製することができる。

【0030】次に本実施例の薄膜形成装置(アーク放電型イオンプレーティング装置)を用いて前記製造方法により作製した透明性導電膜100についての実施例を示す。この透明性導電膜の膜厚は200nmに設定した。この透明性導電膜の成膜条件を以下に示す。

※【比較例3】マグネトロンスパッタリングにより透明性導電膜製造(成膜)した。上記実施例および比較例で製造(成膜)した透明性導電膜膜の特性を評価し、その評価結果を表1に示した。

【0034】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
透 過 率	良好	良好	クモリ 弱	良好
抵抗 ( $\Omega / \text{cm}^2$ )	$1.5 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$
表面粗さ (RMS)	0.9	0.4	1.6	0.4
基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	200	25	400	25
a-Siとの密着性	良好	剥離発生	良好	剥離発生

【0035】抵抗値は、四端子法によって測定した結果である。透過率は、日立分光光度計U-3400を用い、波長350～800nmの範囲で測定し、表1には透過率が波長550nmでの透明性導電膜のクモリ観察結果を示した。その評価法は、高輝度の光源を透明性導電膜が成膜された基板の背後に配置し、目視で透明性導電膜のクモリを観察して行った。その際、透明性導電膜が成膜された基板と光源との距離は任意に変化させることにより、透明性導電膜のクモリは判別できる。このクモリはその段階に応じて、強、中、弱、良好（クモリ無し）の4段階で評価した。このクモリが発生することにより透過率の微少な減少が確認されている。

【0036】図3は、本発明により作製された透明性導電膜の膜厚を変化させたときの透過率変化である。同図には膜厚50nm、膜厚200nm、500nmの時の値及び比較例2の結果も示してある。このように、膜厚に対する透過率は、波長350～800nmの範囲において80%以上が得られている。図4は、成膜時の基板温度を50℃、200℃、400℃としたときの透過率変化である。基板温度が50℃、400℃の透過率結果では、波長500nm付近で80%が得られていない。

【0037】表面粗さ測定 (RMS) は、光学干渉型非接触表面形状測定器 (WYKO; 対物40倍) を用いて行った。図5、図6は、成膜時の基板温度を室温～400℃に変化させた際の、表面粗さ (RMS) 及びその表面粗さと透明性導電膜100とアモルファスシリコン101との密着性 (テープテスト) の結果である。

【0038】アモルファスシリコンの成膜は、プラズマCVD法により次の条件にて行った。透明性導電膜が成膜されたガラス基板を真空チャンバ内に置き、排気ポンプによりチャンバ内を10<sup>-6</sup>Torrに減圧する。次に、原料ガスSiH<sub>4</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>を所定量混合し、チャンバ内に導入して所定の圧力10<sup>-1</sup>Torrに維持する。静電結合型高周波電源を用いて、周波数13.56MHz、電力50～300Wによりグロー放電を起こす。その結果、チャンバ内のSiH<sub>4</sub>ガスが分解し、透明性導電膜上にアモルファスシリコンが堆積する。

【0039】透明性導電膜上部に積層する膜101は、アモルファスシリコンに限定されるものでない。密着性は、テープテスト前の膜面積 (S0) と剥離していない \* 50

10\* 膜面積 (S1) の比S1/S0で評価した。この結果によると成膜された透明性導電膜表面の表面粗さが0.5nm以上であれば、密着性の良好な膜が得られることが判明した。従って、図5からわかるように良好な透明性導電膜を得るためには、成膜時の基板温度が100～400℃であることが必要であることがわかる。

【0040】本発明で製造した透明性導電膜の表面粗さの範囲が0.5～1.3nmであれば、透過率も良好で、透明性導電膜の上部に積層したa-Si (アモルファスシリコン) と透明性導電膜との密着性も良好なものが得られる。しかしながら、比較例1～3では、いずれも透過率とa-Siとの密着性が共に良い透明性導電膜は得ることができなかった。このように、低抵抗、高透過率、他の薄膜との密着性に対し優れた性質を持っている透明性導電膜は、圧力勾配を利用したアーク放電型イオンプレーティングを利用し基板温度を100～350℃で成膜することにより得られることがわかる。

【0041】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、圧力勾配を利用したアーク放電型イオンプレーティングを利用し基板温度を100～350℃で成膜することにより、高透過率、低抵抗、他の薄膜との密着性に優れた透明性導電膜を形成することできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明にかかる一実施例である薄膜形成装置 (アーク放電型イオンプレーティング装置) の概略断面図である。

【図2】は、本実施例の薄膜構成図である。

【図3】は、本実施例の透明性導電膜の膜厚に対する分光透過率特性である。

【図4】は、本実施例の基板温度に対する分光透過率特性である。

【図5】は、各基板温度100～350℃で成膜された透明性導電膜の表面粗さ (RMS) を示した。

【図6】は、透明性導電膜の表面粗さと各条件において成膜した透明性導電膜とアモルファスシリコンとの密着性 (テープテスト) との結果を示した図である。

【符号の説明】

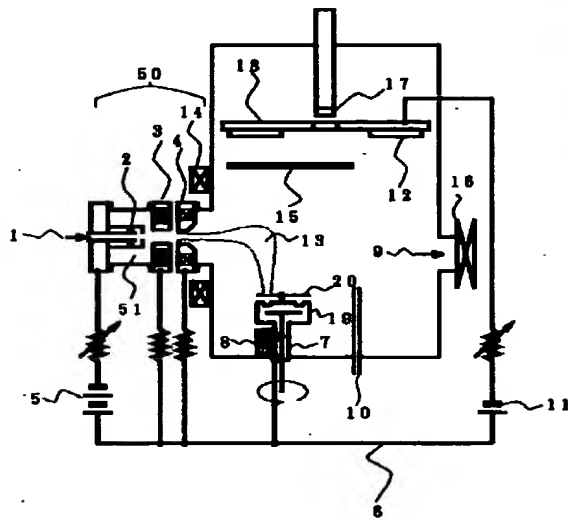
- 1 ガス導入口
- 2 陰極部
- 3 第1の中間電極



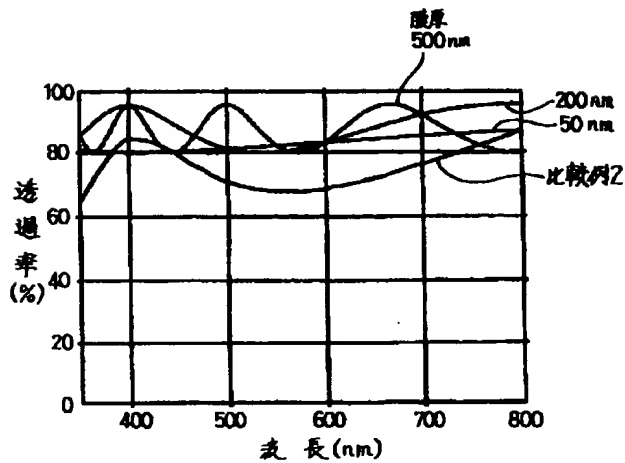
- 11  
4 第2の中間電極  
5 主放電電源  
6 真空容器  
7 るつば保持手段  
8 プラズマ収束用永久磁石  
9 排気口  
10 反応ガス供給口  
11 バイアス電源  
12 基板  
14 空芯コイル  
15 シャッタ

- 12  
16 メインバルブ  
17 膜厚モニタ  
18 基板ホルダ  
19 蒸発物るつば  
20 絶縁カバー  
50 プラズマ生成手段  
51 プラズマ生成室  
100 本発明の透明性導電膜  
101 透明性導電膜上に成膜する他の膜(例えば、ア  
10 モルファスシリコン)

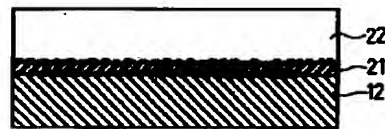
【図1】



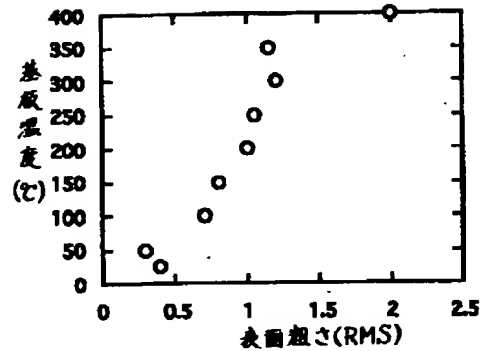
【図3】



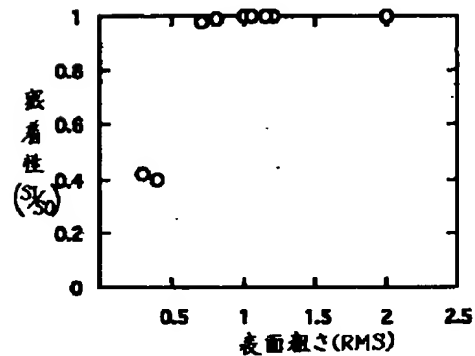
【図2】



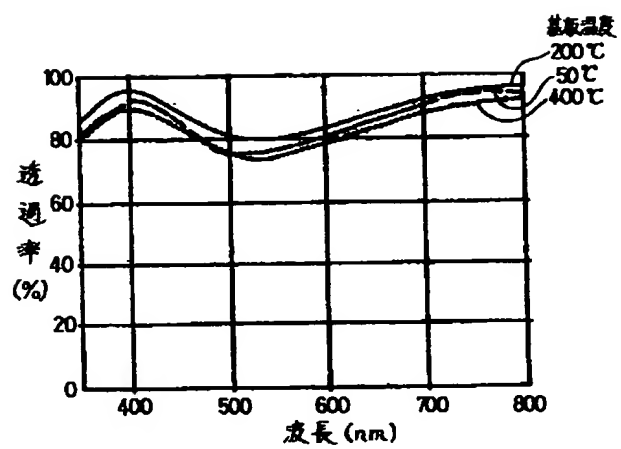
【図5】



【図6】



【図4】



PAT-NO: JP409003628A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09003628 A

TITLE: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ITS  
PRODUCTION

PUBN-DATE: January 7, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OOYAMAGUCHI, MAKIKO

SASAGAWA, KOICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIKON CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07150009


APPL-DATE: June 16, 1995

INT-CL (IPC): C23C014/08, C23C014/32 , H01B013/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a transparent conductive film having low resistivity and high transparency by specifying a transparency and a surface roughness of the conductive film at the time of forming the transparent conductive film containing indium oxide and tin oxide on a substrate coated with an insulated matter.

CONSTITUTION: This transparent conductive film containing the indium oxide and the tin oxide is formed on the insulated matter or the substrate coated with the insulated matter. In this time, the transmissivity of the transparent conductive film is always kept in >80% at 50-500nm film thickness and 350-800nm wavelength and its surface roughness (RMS) is kept in 0.5-1.3nm.



In  
this way, the transparent conductive film excellent in adhesion to other film  
is obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO